



Deutsche Kl.: 12 o - 19/03

AUSLEGESCHRIFT

1232 573

Nummer: 1 232 573
 Aktenzeichen: S 84166 IV b/12 o
Anmeldetag: 14. März 1963
Auslegetag: 19. Januar 1967

1

Es ist bekannt, daß die Alkinole unter geeigneten Bedingungen in flüssigem Ammoniak oder anderen geeigneten Lösungsmitteln durch Reaktion stöchiometrischer Mengen von Ketonen mit Acetyleniden herstellbar sind. Es ist bekannt, daß auf diese Reaktion Wasser, selbst in Spuren, nachteilig einwirkt (Hurd und McPhee, J. Am. Chem. Soc., 69, 239, 1947). Es sind auch Verfahren zur Herstellung von Alkinolen durch Kondensation von Acetylen mit Ketonen in Anwesenheit von kondensierenden Mitteln bekannt, insbesondere in Anwesenheit von Alkali-hydroxyden und die in molaren Mengen, und auf alle Fälle in Mengen, die Ketongründen nicht unterschreiten, eingesetzt werden.

Keine der für die Herstellung von Alkinolen bekannten Methoden ist jedoch vollkommen befriedigend. Es ist vor allem wünschenswert, daß nicht nur hohe und möglichst quantitative Ausbeuten, berechnet auf das Ausgangsketon, erzielt werden, sondern auch, daß der Einsatz großer Mengen an Kondensationsmittel vermieden wird. Es ist auch erwünscht, soweit wie möglich die Bildung von nicht verwendbaren Nebenprodukten, die von der Kondensation der Ausgangsketone herühren, sowie die Bildung acetylenischer Diole zu vermeiden. In dieser Hinsicht ist die unter Verwendung von Alkali-acetyleniden durchgeführte Reaktion, wenngleich sie unter absolut wasserfreien Bedingungen und mit hohen Ausbeuten erfolgen kann, nie ganz zufriedenstellend. Schließlich ist es wünschenswert, unter größtmöglichen Sicherheitsbedingungen zu arbeiten, bei denen der Acetylenteildruck in der Gasphase in bescheidenen Grenzen gehalten wird, die weit unterhalb der Explosivitätsgrenze liegt.

Das erfundengemäße Verfahren zur Herstellung von Alkinolen durch Umsetzung von Acetylen mit einem Keton in flüssigem Ammoniak besteht darin, daß man die Umsetzung in Anwesenheit von nicht mehr als 10 Gewichtsprozent Wasser mit einer etwa 50%igen Alkalihydroxydlösung bei einem Molverhältnis von Alkalihydroxyd zu Keton von 1:200 bis 1:10 bzw. 1:30, einem Druck von 1 bis 18 ata und Temperaturen von -40° C bis +40° C durchführt.

Die oben angegebene Menge Wasser umfaßt sowohl zugesetztes Wasser als auch Hydratwasser, das in einem der verwendeten Reaktionsteilnehmer anwesend sein kann, und ebenso das sich bei der Reaktion bildende Wasser. Flüssiger Ammoniak wird als ionisierendes, aber nicht hydrolysiertes Lösungsmittel bevorzugt, doch sind weniger vorteilhaft auch aliphatische Amine verwendbar.

Als Keton läßt sich jedes beliebige aliphatische

Verfahren zur Herstellung von Alkinolen**Anmelder:**

SNAM S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter:Dr. F. Zumstein,
Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E. Assmann
und Dipl.-Chem. Dr. R. Koenigsberger,
Patentanwälte, München 2, Bräuhausstr. 4**Als Erfinder benannt:**Dr. Agostino Baldacci,
Dr. Marcello de Malde, S. Donato Milanese
(Italien)**Beanspruchte Priorität:**

Italien vom 15. März 1962 (5126) --

2

Keton, aliphatisch-aromatische oder aromatische Keton verwenden, sofern es in dem verwendeten Lösungsmittel löslich ist.

Um Methylbutinol zu erhalten, wird als Keton Aceton verwendet, doch kann man mit gleicher Wirksamkeit auch dessen Aldol-Kondensationsprodukt, d. h. also den Diaceton-alkohol, benutzen.

Die Menge Acetylen muß, wie bereits erwähnt, im Überschuß über das Keton vorhanden sein. Ein Molverhältnis Acetylen zu Keton wie 1,5:1 ist bereits brauchbar, doch wird vorzugsweise ein Verhältnis von wenigstens 2:1 angewandt und ein Verhältnis von 10:1 aus praktischen Gründen nicht überschritten.

Wenn flüssiger Ammoniak verwendet wird, ist ein Molverhältnis Acetylen zu Ammoniak zwischen 3:7 und 3:30 vorteilhaft.

Der Gesamtdruck ist höher als der Druck, der erforderlich ist, um den Ammoniak im flüssigen Zustand zu halten, da dem Acetylenpartialdruck Rechnung zu tragen ist.

Um unter Sicherheitsbedingungen zu arbeiten, darf der Partialdruck des Acetylen in der Gasphase bei Reaktionsbeginn 60% auf der Dampfspannung des Ammoniaks und des Acetylen beruhenden Gesamtdrucks nicht übersteigen, wenn im oben-

609 758/337

genannten Temperaturintervall gearbeitet wird. Der Gesamtdruck schwankt vorzugsweise zwischen 1 und 18 ata.

Die Lösungsmittelmenge ist nicht kritisch und kann innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, wenn nur die oben angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Als Katalysator kann jedes beliebige Alkalimetallhydroxyd verwendet werden, Natriumhydroxyd und mehr noch Kaliumhydroxyd werden jedoch bevorzugt. Die Verwendung von Kaliumhydroxyd setzt die Bildung von Nebenprodukten noch weiter herab.

Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren sind die Ausbeuten, bezogen auf das eingesetzte Keton, praktisch quantitativ. Die Umwandlungsgrade sind auch bereits in ziemlich kurzen Zeitabschnitten gut, und man kann beispielsweise in ungefähr 3 Stunden eine Umwandlung bis zu 94% erreichen. Jedoch lässt sich die Reaktionsdauer leicht variieren, um von Fall zu Fall verschiedene Umwandlungsgrade zu erzielen. Insbesondere kann bei kontinuierlichen Arbeiten so hohe Umwandlung pro Durchsatz überflüssig sein.

Bevorzugt wird das Einbringen der alkalischen Lösung in die bereits das Keton enthaltende Lösung, wobei die sofortige Auflösung des Katalysators erzielt wird, doch kann das Keton auch erst nachher zugegeben werden.

Die Temperatur kann im Verlauf der Reaktion kontinuierlich oder stufenweise erhöht werden.

Überraschend ist es, mit katalytischen Mengen Alkalihydroxyd praktisch quantitative Ausbeuten, bezogen auf das Keton, und hohe Umwandlungsgrade zu erzielen, wenngleich in Anwesenheit merklicher Mengen Wasser gearbeitet wird.

Das erfundungsgemäße Verfahren lässt sich kontinuierlich durchführen, indem beispielsweise in einer Anlage der im Schema der Zeichnung angedeuteten Art gearbeitet wird. Ein Reaktor *R* wird mittels besonderer Dosierpumpen mit einer Lösung von Acetylen in Ammoniak aus dem Vorratsbehälter *A* gespeist, und Alkalihydroxyd wird in wäßriger Lösung von 50 Gewichtsprozent aus dem Vorratsbehälter *K* und Keton aus dem Vorratsbehälter *C* in den gewünschten Mengenverhältnissen zugeführt.

Das im Verlauf der Reaktion verbrauchte Acetylen wird aus dem Gasometer *G* ersetzt.

Aus dem Reaktor *R* tritt das Reaktionsgemisch in das Gefäß *N* ein, wo die Neutralisierung des Katalysators, beispielsweise mit aus dem Vorratsbehälter *S* entnommenem Ammoniumchlorid, erfolgt, und von da in eine Expansionskammer *E*, in der das Acetylen und der Ammoniak abgetrieben und mittels eines besonderen Verdichters *P* in den Reaktor *R* zurückgeführt werden, während das restliche, das Alkinol enthaltende Rohprodukt zur Destillation geleitet wird, wo es von den in *W* gesammelten Verunreinigungen befreit wird. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

In einen mit Schaufelrührer versehenen Autoklav aus nichtrostendem Stahl von 700 cm^3 Fassungsvermögen wurden 4,2 g KOH, entsprechend 0,075 Mol, gelöst in 4,2 g Wasser, eingeführt. Zu dieser Lösung wurden 131 g wasserfreies Ammoniak gegeben, entsprechend 7,7 Mol. Dann wurden im Ammoniak 78 g Acetylen, entsprechend 3 Mol, aufgelöst. Nunmehr

wurde bei $+10^\circ \text{C}$ schnell mittels einer Injektionspumpe wasserfreies Aceton in einer Menge von 93,5 g, entsprechend 1,44 Mol, zugegeben.

Nach 5 Stunden Umsetzung wurde in Ammoniak 5 gelöstes Ammoniumchlorid, entsprechend 0,1 Mol, zugegeben, um die Reaktion abzustoppen. Dann wurde der Autoklav auf -40°C gekühlt, und das überschüssige Acetylen sowie der Ammoniak wurden entfernt. Der flüssige, in Wasser aufgenommene 10 Rückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und der azeotropen Destillation unterworfen, und es wurden 1,38 Mol Methylbutinol erhalten, entsprechend 96%, bezogen auf das eingebrachte Aceton, und entsprechend einer Ausbeute, bezogen auf den Katalysator, von 18,40 Mol Methylbutinol pro Mol KOH. Das Wasser stellt insgesamt (vom Kaliumhydroxyd im Verlauf der Reaktion freigesetztes Wasser und zugesetztes Wasser) eine Menge von 4,24 Gewichtsprozent, bezogen auf den Ammoniak, dar. Der Gesamtdruck betrug 12 ata und der Acetylenteildruck 57% des Gesamtdruckes.

Beispiel 2

Es wurde im wesentlichen wie im Beispiel 1 gearbeitet, und zwar mit einem Molverhältnis Katalysator zu Aceton = 1:30; Aceton zu Acetylen = 1:2 und Acetylen zu Ammoniak = 3:7, bei einer Temperatur von $+10^\circ \text{C}$. Zu verschiedenen Zeiten 25 wurden Proben entnommen. Es wurde KOH in 50%iger wäßriger Lösung zugesetzt; die Ergebnisse sind 30 in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Reaktionszeit in Minuten	50%ige KOH-Lösung Mol Methylbutinol erhalten ... % Mol Acetoneinsatz	
	35	40
30	54	
60	65	
90	72,2	
120	76,5	
180	83	
240	86,2	
300	89	
420	91	

Die Endausbeute, bezogen auf den Katalysator, entspricht 26,40 Mol Methylbutinol pro Mol Katalysator.

Der Wassergehalt betrug 3,52%, bezogen auf das Lösungsmittel, und setzt sich aus der Summe des zugegebenen und des bei der Reaktion freigesetzten Wassers zusammen; der Gesamtdruck betrug 12,4 ata 55 und der Acetylendruck (Partialdruck) 58% des Gesamtdruckes.

Beispiel 3

60 Es wird im wesentlichen wie im Beispiel 1 gearbeitet, und zwar mit Molverhältnissen Aceton zu Acetylen = 2:1, Acetylen zu Ammoniak = 3:7. Bei einer Temperatur von $+10^\circ \text{C}$ wurde eine Reihe von Ansätzen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 65 wiedergegeben sind; dabei wurde als Katalysator eine 50%ige wäßrige KOH-Lösung benutzt, und es wurden Molverhältnisse Katalysator zu Aceton = 1:14; 1:19; 1:30; 1:45; 1:60 verwendet.

5

Tabelle 2

Reaktionszeit in Minuten	Mol Methylbutinol erhalten ... % Mol Aceton eingesetzt KOH zu Aceton =				
	1 : 14	1 : 19	1 : 30	1 : 45	1 : 60
30	68	62	52,6	44	44
60	79	73	65,1	54,25	53,26
90	85,4	81	72,25	61	59
120	89,2	86	76,5	65,5	63
180	93,7	92,5	83	71	68
240	95,8	95,4	86,2	75,9	72,3
300	92,2	96,0	89	79	75
420	—	—	91,47	83,15	79
480	—	—	91,61	84,25	79,5

Bei den mit einem Verhältnis von Katalysator zu Aceton = 1:14 und 1:19 durchgeführten Reaktionen trat ein Niederschlag auf, der aus alkalischem Methylbutinol bestand, und die Reaktion ging in heterogener Phase weiter.

Im folgenden werden die prozentualen Mengen des insgesamt im Verlauf der Versuche anwesenden Wassers je nach den verwendeten Verhältnissen zwischen Alkalihydroxyd und Keton aufgeführt.

Alkalihydroxyd zu Keton	Insgesamt anwesendes Wasser, bezogen auf das Lösungsmittel Gewichtsprozent	
	1 : 14	1 : 19
1 : 14	7,76	4,35
1 : 19	3,52	2,43
1 : 30	—	1,75
1 : 45	—	—
1 : 60	—	—

Bei allen Versuchen betrug der Gesamtdruck 35 12,4 ata und der Acetylenpartialdruck 58% des Gesamtdrucks.

Beispiel 4

Die Arbeitsweise war im wesentlichen die gleiche wie in Beispiel 1, und zwar mit den folgenden Mol- 35 verhältnissen:

$$\text{Acetylen zu Aceton} = 2:1,$$

$$\text{Acetylen zu Ammoniak} = 3:7.$$

Die Reaktion wurde bei +10° C begonnen, und die Temperatur wurde allmählich innerhalb von 2 Stunden auf +40° C gebracht. Es wurde eine Reihe von Ansätzen durchgeführt, wobei als Katalysator KOH in 50%iger wässriger Lösung verwendet wurde und verschiedene Verhältnisse Katalysator zu Aceton angewandt wurden, und zwar 1:50, 1:60, 1:120; zu verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Reaktionszeit in Minuten	Mol Metholbutinol erhalten % Mol Aceton eingesetzt KOH zu Aceton =			Temperatur °C
	1 : 50	1 : 60	1 : 120	
0	—	—	—	+10
30	61,47	54,47	46,87	+25
60	77,8	73	63,2	+35
120	94	88,2	81	+40
180	97,7	93,67	87,5	+40
240	97,3	95,6	90,1	+40
360	97,3	95,15	92,8	+40
420	—	—	94	+40

Bei einem Verhältnis Katalysator zu Aceton = 1:120 wurde eine Ausbeute (bezogen auf den Katalysator) von 111 Mol Methylbutinol pro Mol Katalysator erzielt.

5 Im folgenden werden die prozentuellen Mengen des insgesamt im Verlauf der Versuche anwesenden Wassers je nach den verwendeten Verhältnissen zwischen Alkalihydroxyd und Keton aufgeführt.

Alkalihydroxyd zu Keton	Insgesamt anwesendes Wasser, bezogen auf das Lösungsmittel Gewichtsprozent	
	1 : 50	1 : 60
10	2,2	1,75
15	0,88	—

Zu Beginn des Versuches betrug der Gesamtdruck 12,2 ata, während der Acetylenpartialdruck 58% des

20 Gesamtdruckes ausmachte; infolge der Einführung

des Acetons erreichten der Gesamtdruck und der Acetylenpartialdruck Werte von 10,3 ata bzw. 49% des Gesamtdrucks, was auf die Auflösung des Acetylens

im Keton zurückzuführen ist. Bei Erhöhung der

25 Temperatur und Fortschreiten der Äthinylierungsreaktion steigt der Gesamtdruck allmählich von 10,3 ata auf 18 ata an, während der Acetylenpartialdruck bis auf 14% des Gesamtdrucks bei 40° C abnimmt.

Beispiel 5

Gearbeitet wurde im wesentlichen wie im Beispiel 1, doch wurde statt Aceton, Methyl-t-butylketon eingesetzt, und zwar bei folgenden Molverhältnissen:

$$\text{KOH zu Keton} = 1:16,$$

$$\text{Acetylen zu Keton} = 3:1,$$

$$\text{Acetylen zu Ammoniak} = 1:4.$$

Die Temperatur betrug +10° C. Nach 4 Stunden 35 Reaktionszeit wurden 98,1% 1-Pentin - 3,4,4-trimethyl-3-ol, bezogen auf das eingesetzte Keton, erhalten.

Bei diesem Versuch betrug der Gesamtdruck 12 ata, der Acetylenpartialdruck 45% vom Gesamtdruck; das insgesamt anwesende Wasser, bezogen auf das Lösungsmittel, betrug 7%.

Beispiel 6

Es wurde wie im Beispiel 5 gearbeitet, doch wurde 50 als Keton Acetophenon verwendet.

Es wurden 90% 1-Butin-3-phenyl-3-ol erhalten.

Bei diesem Versuch waren die Werte für den Gesamtdruck, den Acetylenpartialdruck und die Wassermenge identisch mit denen des Beispiels 5.

Beispiel 7

Beispiel 1 wurde wiederholt, doch wurde statt Aceton Diaceton-alkohol verwendet. Die Menge verwendeter Mole Diaceton-alkohol betrug die Hälfte der Aceton-Mole. Unter diesen Bedingungen wurden 60 1,38 Mol Methylbutinol erhalten, die einer auf den Katalysator bezogenen Ausbeute von 18,40 Mol Alkinol pro Mol Katalysator entsprechen. Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß das Aceton durch Diaceton-alkohol ersetzt werden kann und daß in diesem Fall nur die Hälfte der im Fall des Acetons notwendigen Mol Keton benötigt wird. Bei diesem Beispiel waren die Werte für den Gesamtdruck, den

Acetylenpartialdruck und die Wassermenge identisch mit denen des Beispiels 9.

Beispiel 8

Es wurde im wesentlichen wie im Beispiel 1 gearbeitet, und zwar mit einem Molverhältnis wasserfreies KOH zu Aceton = 1:10; Aceton zu Acetylen = 1:10 und Acetylen zu Ammoniak = 3:9 bei einer Temperatur von -40°C; dabei wurden nach nur 3 Reaktionsstunden 90% Methylbutinol, 10 bezogen auf das eingesetzte Aceton, erhalten. Bei diesem Versuch betrug der Gesamtdruck 2,3 ata, der Acetylenpartialdruck war 54% des Gesamtdrucks, das insgesamt vorhandene Wasser, bezogen auf das Lösungsmittel, betrug 4,24%. 15

Beispiel 9

Die angewendeten Mengenverhältnisse betrugen:

Acetylen zu Ammoniak = 1:10,
Aceton zu Acetylen = 1:10,
Alkalihydroxyd zu Aceton = 1:200. 20

Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 30°C und 5 Stunden Reaktionsdauer durchgeführt. 25

Bei diesem Versuch betrug das insgesamt vorhandene Wasser 0,025 Gewichtsprozent, bezogen auf das Lösungsmittel, der Gesamtdruck betrug 14 ata und der Acetylenpartialdruck 20% des Gesamtdrucks. Auf diese Weise wurden Umwandlungsgrade, bezogen auf das Aceton, von 98,45% und Ausbeuten, 30 bezogen auf den Katalysator, von 195,8 Mol Methylbutinol pro Mol Katalysator erzielt. Zu beachten ist, daß bei diesem Versuch die auf das Aceton bezogene Umwandlung wegen des starken Acetylenüberschusses über das Keton 98,45% erreicht. 35

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkinolen durch Umsetzung von Acetylen mit einem Keton in flüssigem Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Anwesenheit von nicht mehr als 10 Gewichtsprozent Wasser mit einer etwa 50%igen Alkalihydroxydlösung bei einem Molverhältnis von Alkalihydroxyd zu Keton von 1:200 bis 1:10 bzw. 1:30, einem Druck von 1 bis 18 ata und Temperaturen von -40°C bis +40°C durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen +10°C und +30°C durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionstemperatur im Verlauf der Reaktion kontinuierlich oder stufenweise erhöht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einem Acetylenpartialdruck durchführt, der bei Reaktionsbeginn 60% des Gesamtdruckes nicht übersteigt, den Ammoniak und Acetylen ergeben.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einem Molverhältnis von Acetylen zum Lösungsmittel zwischen 3:7 und 3:30 durchführt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 125 909;
deutsche Patentschrift Nr. 885 846;
österreichische Patentschrift Nr. 206 887.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Nummer: 1 232 573
Int. Cl.: C 07 c
Deutsche Kl.: 12 o - 19/03
Auslegetag: 19. Januar 1967

